

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-366958

(43)Date of publication of application : 18.12.1992

(51)Int.Cl.

G03F 7/038

G03F 7/004

G03F 7/029

G03F 7/075

G03F 7/075

H01L 21/027

(21)Application number : 03-143423

(71)Applicant : OKI ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 14.06.1991

(72)Inventor : ITO TOSHIO

KOSUGE MAKI

SAKATA YOSHIKAZU

## (54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To enhance sensitivity and to improve resistance to dry etching in an atmosphere of oxygen by incorporating polysiloxane and a cross-linking agent and an oxygen generating substance.

CONSTITUTION: The radiation sensitive resin composition comprises as a binder the polysiloxane, preferably, poly(silsesquioxane), a polyfunctional silicon- containing compound having  $\geq 2$ C-O-Si bonds cleavable by the action of acid as the cross-linking agent, and the acid generating substance generating acid by the action of radiation, such as light, electron beams, X-rays, or ion beams. The terminal silanol SiOH or its alkyl ether SiOR1 of the polysiloxane chain condenses as a low-molecular polyfunctional silicon compound to cross-links with each other and functions as a negative resist.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-366958

(43) 公開日 平成4年(1992)12月18日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/038	5 0 5	7124-2H	
	7/004	5 0 3	7124-2H	
	7/029		9019-2H	
	7/075	5 0 1	7124-2H	
			7352-4M	
			H 0 1 L 21/30	3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数12(全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-143423

(22) 出願日 平成3年(1991)6月14日

(71) 出願人 000000295

沖電気工業株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号

(72) 発明者 伊東 敏雄

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気  
工業株式会社内

(72) 発明者 小菅 眞樹

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気  
工業株式会社内

(72) 発明者 坂田 美和

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気  
工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 敏明

(54) 【発明の名称】 放射線感応性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 高感度、かつ酸素雰囲気中でのドライエッチングに対して良好な耐性を示す放射線感応性樹脂組成物を提供する。

【構成】 放射線感応性樹脂組成物がポリ(シロキサン)と、架橋剤と、放射線照射により酸を発生する酸発生物質とを含むことを特徴とする。

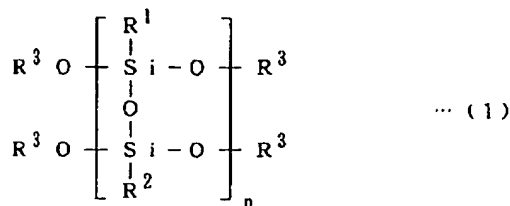
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ（シロキサン）と、架橋剤と、放射線放射により酸を発生する酸発生物質とを含むことを特徴とする放射線感応性樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の放射線感応性樹脂組成物において、前記ポリ（シロキサン）が下記一般式（1）で表されるポリ（シルセスキオキサン）であることを特徴とする放射線感応性樹脂組成物（但し、 $R^1$ 、 $R^2$ はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、又はアリール基であり、同一でも任意の共重合比で異なっても良い。また、 $R^3$ は水素、アルキル基、又はアリール基である。また、 $n$ は正の整数である。）。

【化1】



【請求項3】 請求項1に記載の放射線感応性樹脂組成物において、前記ポリ（シロキサン）が、重量平均分子量500～100000の範囲にあるポリ（ジフェニルシロキサン）であることを特徴とする放射線感応性樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1に記載の放射線感応性樹脂組成物において、前記ポリ（シロキサン）が、重量平均分子量500～100000の範囲にあるポリ（ジメチルフェニルシロキサン）であることを特徴とする放射線感応性樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1に記載の放射線感応性樹脂組成物において、前記架橋剤が、酸の作用によって切断し得るC-O-Siの結合を少なくとも2個以上有する多官能性含ケイ素化合物であり、その添加量が前記ポリ（シロキサン）の重量に対し1～100%の範囲であることを特徴とする放射線感応性樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1に記載の放射線感応性樹脂組成物において、前記架橋剤が、少なくとも2個以上の水酸基を有する多官能性含ケイ素化合物であり、その添加量が前記ポリ（シロキサン）の重量に対し1～100%の範囲であることを特徴とする放射線感応性樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1に記載の放射線感応性樹脂組成物において、前記酸発生物質がスルホニウム塩であり、その添加量が前記ポリ（シロキサン）の重量に対し0.01～50%であることを特徴とする放射線感応性樹脂組成物。

【請求項8】 請求項1に記載の放射線感応性樹脂組成物において、前記酸発生物質がヨードニウム塩であることを特徴とし、その添加量が前記ポリ（シロキサン）の重量に対し0.01～50%であることを特徴とする放射線感応性樹脂組成物。

2

【請求項9】 請求項1に記載の放射線感応性樹脂組成物において、前記酸発生物質がトリクロロメチル基を少なくとも1個以上有する芳香族化合物であり、その添加量が前記ポリ（シロキサン）の重量に対し0.01～50%であることを特徴とする放射線感応性樹脂組成物。

【請求項10】 請求項1に記載の放射線感応性樹脂組成物において、前記酸発生物質がトリプロモメチル基を少なくとも1個以上有する芳香族化合物であり、その添加量が前記ポリ（シロキサン）の重量に対し0.01～50%であることを特徴とする放射線感応性樹脂組成物。

【請求項11】 請求項1に記載の放射線感応性樹脂組成物において、前記酸発生物質がベンゾインp-トルエンスルホナートであり、その添加量が前記ポリ（シロキサン）の重量に対し0.01～50%であることを特徴とする放射線感応性樹脂組成物。

【請求項12】 請求項1に記載の放射線感応性樹脂組成物において、前記酸発生物質がN-p-トルエンスルホニロキシフタルイミドであり、その添加量が前記ポリ（シロキサン）の重量に対し0.01～50%であることを特徴とする放射線感応性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、半導体装置等の製造で用いられるレジストの構成材料として使用可能で、光、電子ビーム、X線またはイオンビーム等の放射線に呼応する新規な樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 LSIの高集積化に伴いサブミクロンオーダーの微細加工技術が必要になってきている。このため例えばLSI製造工程中のエッチング工程では、高精度かつ微細な加工が可能なドライエッチング技術が採用されている。

【0003】 ここで、ドライエッチング技術は加工すべき基板をレジスト材料で覆い、これを光や電子線等を用いパターンニングし、得られたパターンをマスクとして反応性ガスプラズマにより基板のマスクから露出する部分をエッチングする技術である。従って、ドライエッチング技術で用いられるレジストは、サブミクロンオーダーの解像力と充分な反応性ガスプラズマ耐性を有する材料で構成されている。

【0004】 しかしながら、被加工基板の段差は素子の高集積化とともにますます大きくなるため、これら段差の平坦化と基板加工終了時までレジストマスクを維持させる必要からレジスト層は厚くして用いる傾向がある。従って光露光の場合には露光光学系の焦点深度による制約、またEB露光の場合はレジスト内における電子の散乱現象からくる制約によって、単一のレジスト層のみを用いたのでは高精度で微細な基板のエッチングは困難になりつつある。そのため新しいレジストプロセスが種々

検討されているが、その一つとして二層レジストプロセスがある。

【0005】これは基板段差を平坦化するための厚いポリマー層（通常はポリイミドや熱硬化させたフォトレジストを用いる）と、その上の $O_2$ -RIE耐性を有する薄いフォトレジスト層またはEBレジストの層からなる構造を基板のエッチングマスクとして用いる方法である。この技術においては高解像力を上層である薄いレジスト層に任せ、基板加工時のドライエッチング耐性は下層によって確保しようというものである。この二層レジストプロセスに用いる上層レジストとしては、 $O_2$ -RIE耐性が下層材料よりも高いケイ素含有ポリマーが適しており、従来から既知の代表的なものとしては光硬化性シリコン樹脂がある。

【0006】これらにはバインダーとなるシリコン樹脂に光架橋剤もしくは光重合開始剤を配合したものが知られており、ネガ型レジストとして利用できる。そのようなものとして例えば特開昭61-20030号公報に開示されているものをあげることができる。これはポリ（アクリロイルオキシメチルフェニルエチルシルセスキオキサン）のような二重結合を有する樹脂とビスアジドからなる組成物は窒素雰囲気のもとでは高感度の紫外線用レジストとして使用することができる。

【0007】また特公昭60-49647号公報では光重合開始剤としてポリシランを用いる系が述べられている。これには二重結合を有するポリ（オルガノシロキサン）とドデカメチルシクロヘキサシランからなる組成物が紫外線硬化樹脂として良好な性質を有することが示されている。

【0008】また光重合開始剤として有機過酸化物を使用する例が特開昭55-127023号公報に開示されている。これによれば二重結合を有するポリ（オルガノシロキサン）とともに種々の有機過酸化物、例えばペルオキシエステルのようなものを用いた場合、紫外線照射で均一な硬化皮膜が得られることが述べられている。

【0009】二層レジストプロセスの上層レジストに用い得る全く別の例としては、特開昭61-144639号公報に開示されているものがある。この発明はOFP R-800（東京応化製）のような汎用のポジ型フォトレジストにポリ（フェニルシルセスキオキサン）およびシス-（1, 3, 5, 7-テトラヒドロキシ）-1, 3, 5, 7-テトラフェニルシクロテトラシロキサンを少量添加したものであり、アルカリ現像できる二層用ポジ型フォトレジストとして使用可能である。

【0010】さらにポリ（シロキサン）以外のバインダーを用いることも検討されている。特開昭61-198151号公報によればトリアルキルシリル基を有するノボラック樹脂をジアゾナフトキノン感光剤とともに用いれば可視光に感度を有する二層用ポジ型フォトレジストになることが記載されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の感光性樹脂組成物を二層レジストプロセスに使用した場合、以下のような問題点があった。

【0012】一般に有機ラジカルを介在して進む光硬化反応は酸素によって阻害されるので、特開昭61-20030号公報の例に見られるごとく露光は窒素雰囲気で行わなければ、高感度を実現することができない。従って特開昭55-127023号公報の例でも硬化膜の特性向上はみられるものの硬化に長時間を要するという問題点があった。

【0013】また、特公昭60-49647号公報の例においても、この出願の発明者の知見によれば、ビスアジドほどではないがやはり酸素の存在のために十分に高い感度を実現することは困難であった。

【0014】また、特開昭61-144639号公報や特開昭61-198151号公報の例では添加するケイ素化合物または樹脂中のケイ素含有率が低いために、充分な $O_2$ -RIE耐性を示さない。

【0015】この発明はこのような点に鑑みなされたものであり、従ってこの発明の目的は、高感度かつ高い $O_2$ -RIE耐性を有する新規な放射線感応性樹脂組成物を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段および作用】この目的の達成を図るため、この発明の放射線感応性樹脂組成物によれば、バインダーとしてポリ（シロキサン）、好適にはポリ（シルセスキオキサン）を含み、また架橋剤として、酸の作用によって切断し得るC-O-Siの結合を少なくとも2個以上有する多官能性含ケイ素化合物を含み、また光、電子ビーム、X線、またはイオンビーム等の放射線の作用により分解し、酸を発生する酸発生物質を含むことを特徴とする。本組成物は以下に述べる理由によってネガレジストとして機能する。

【0017】ポリ（シロキサン）中のシロキサン結合Si-O-Siになっていない末端はシラノールSiOHやシラノールのアルキルエーテルSiOR<sup>1</sup>になっている。これらの結合はシロキサン結合Si-O-Siに比べて不安定であり、酸の存在下で容易に縮合しシロキサン結合Si-O-Siに変換される。従って、これがポリマー鎖同士で起これば分子量が増大しゲル化に至るのでネガレジストとして機能する。

【0018】しかし、これから理解できるように、このレジスト系の感度はシラノールやシラノールのアルキルエーテルの存在量が多いほど高くなる。この多いという意味は同一ポリマー分子中でも良いし、第2の成分として加えられるものであっても良い。同一ポリマー分子中である場合には分子量を低くすることが必要であるが、例えば著しく感度を上げたい場合でもポリマーの分子量を下げるには塗布膜の物性からみて限度があると思わ

5

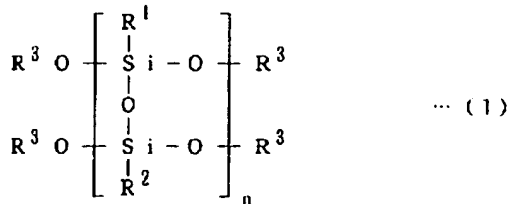
れ、必ずしも充分対応できるとは限らない。

【0019】第2の成分である場合には、酸の作用によって切断し得るC-O-Siの結合を少なくとも2個以上有する低分子量の多官能性含ケイ素化合物であることが好ましい。この場合には塗布膜の物性からみて満足できる程度の分子量を有するバインダーポリマーに対し、該多官能性含ケイ素化合物を相当量加えることができる。この時該多官能性含ケイ素化合物は高効率の架橋剤として機能している。従って以上の系では高感度の要求にも対応することができると考えられる。

【0020】バインダーとして用いるポリ(シルセスキオキサン)は、シリコン樹脂の一種でありケイ素含有率が高いものに属する。従って当該放射線感応性樹脂組成物に高いO<sub>2</sub>-R<sub>1</sub>E耐性を付与することができる。このポリ(シルセスキオキサン)は一般にフェニルトリクロシランのような加水分解可能な3官能性シランを単独又は2種以上混合して加水分解、重合によって容易に得ることができる。これは下記の一般式(1)であらわされる(但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、又はアリール基であり、同一で

【0021】

【化2】



【0022】重量平均分子量は、500~100000、好ましくは500~50000のものを用いるのが好適である。この範囲をはずれると塗布膜が柔らかすぎたり、溶剤に溶けにくくなったり、また充分な感度が得られなかったりする。

【0023】このようなポリ(シルセスキオキサン)は、例えば、この出願の出願人に係る、例えば特願昭62-283128(特願昭61-127638)号公報

【0024】他のシリコン樹脂としては線状ポリ(シロキサン)が最も一般的であるが、多くのものは常温で液体である。本発明の目的に合致したものとしてはポリ(ジフェニルシロキサン)、ポリ(メチルフェニルシロキサン)が挙げられる。共重合体である後者はフェニル基含有率が75%以上で固体となるのでこれを用いる。

重量平均分子量は、500~100000、好ましくは

6

500~50000のものを用いるのが好適である。

【0025】この発明の放射線感応性樹脂組成物の第2の必須成分である酸の作用によって切断し得るC-O-Siの結合を少なくとも2個以上有する低分子量の多官能性含ケイ素化合物としては、シランポリオールR<sup>4</sup><sub>3</sub>Si(OH)<sub>3</sub>、例えばフェニルシラントリオール(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Si(OH)<sub>3</sub>、ジフェニルシランジオール(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub>などを用いることができる。別の例としては、1,4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンのように同一ケイ素上に複数の水酸基がないものでも良い。

【0026】さらに水酸基がマスクされていてもそれが酸の作用により容易に外れるものであれば使用することができる。このようなものとして例えばテトラフェノキシシラン(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>Si、テトラt-ブトキシシラン(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>4</sub>Si、テトラアセトキシシラン(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Siなどが挙げられる。これら低分子量多官能性含ケイ素化合物の添加量は、バインダーポリマーの重量に対し1~100%の範囲で、より好ましくは10~60%の範囲で使用するのが概ね好結果を与える。この範囲を外れる場合は塗布膜が脆弱になったり、添加による高感度化の効果が充分でなかったりする。

【0027】この発明の放射線感応性樹脂組成物を構成する第3の成分である酸発生物質は、放射線の作用により分解し酸を発生するものである。発生した酸はシラノールSiOHやシラノールのアルキルエーテルSiOR<sup>1</sup>をシロキサン結合Si-O-Siに変換する反応、即ち縮合反応を加熱条件下で触媒する。従って放射線を塗布膜に対し選択的に照射した後、加熱すれば照射部のみを選択的に硬化させることができる。

【0028】このような酸発生物質としては、従来より知られている多くのものを使用することができる。下記(2)式で示されるトリアリールスルホニウム塩はJ. V. Crivello等により研究され(例えばJ. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 18, 2677(1980))、この文献に開示の合成方法に従って合成できるが、現在ではいくつかのものは市販(例えばみどり化学)されている。なお、(2)式中のArはアリール基であり、XはBF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>などである。

【0029】



また、下記(3)式で示されるジアリールヨードニウム塩は、同じくJ. V. Crivello等により研究され(例えばJ. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 69(1984))、この文献に開示の合成方法に従って合成できるが、現在ではいくつかのものは市販(例えばみどり化学)されて

いる。なお、(3) 式中のArはアリール基であり、XはBF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>などである。

#### 【0030】

Ar: I<sup>+</sup> X<sup>-</sup> ... (3)

また、例えば以下に示す含ハロゲン化合物も使用することができる。

【0031】・2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン

・2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン

・2-スチリル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン

・2-(4-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン

・2-(4-ブトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン

・2-(4-ジメチルアミノスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン

・2-トリプロモメチルキナルジン

・2, 4-ジクロロベンゾトリクロリド

・1, 4-ビス(トリクロロメチル)ベンゼン

また、ベンゾイントシラート、N-トリシロキシフタルイミドなどのスルホン酸エステルも使用できる。

【0032】これら酸発生物質は、バインダーポリマーの重量に対し0.01~50%、好ましくは0.05~30%の範囲の量で添加するのが良い。この範囲を外れると感度が低かったり、塗布膜が脆弱になったりする。

【0033】本発明の放射線感応性樹脂組成物を用いてパターンを形成するには以下のようにすれば良い。

【0034】ポリ(フェニルメチルシルセスキオキサン)(共重合比1:1、重量平均分子量1710、比分散1.56)と、これの重量にたいし20%の1, 4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンと、同じく8%のトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナートを含むレジスト液から調整したフィルムに対し、露光量を変えて加速電圧20kVの電子線を選択的に照射した後、160℃/2minベーキングする。ついで4-メチル-2-ブタノン(以下、MIBK)で現像し、2-プロパノール(以下IPA)でリンスを行う。

【0035】現像後の残存膜厚を初期膜厚で規格化した値を、露光量の対数に対してプロットした曲線(いわゆる特性曲線、図1に例を示した)から感度とコントラストを求めたところ、それぞれ0.36μC/cm<sup>2</sup>、3.2であった。

#### 【0036】

【実施例】以下、この発明の放射線感応性樹脂組成物の実施例について説明する。なお、以下の説明中に述べる、使用材料及び材料の使用量、処理時間、温度、膜厚等の数値的条件は、この発明の範囲内の好適例にすぎな

い。従って、この発明がこれらの条件にのみ限定されるものではないことは理解されたい。

#### 【0037】この発明に用いる薬品類の例

まず、実施例の説明に先立って、この発明の放射線感応性樹脂組成物に用いられるバインダーポリマー、多官能性含ケイ素化合物及び酸発生物質の例を以下に示す。

#### 【0038】<バインダーポリマーの例>

市販製品例

・ポリ(フェニルシルセスキオキサン); Petrarch Systems Inc. 製、PS194、重量平均分子量Mw1200~1600。

【0039】・ポリ(ジフェニルシロキサン); Petrarch Systems Inc. 製、PS080、重量平均分子量Mw1000~1400。

【0040】・ポリ(メチルフェニルシルセスキオキサン); 信越化学製、重量平均分子量Mw1710。

#### 【0041】市販されていないものの合成例

・ポリ(シクロヘキシルシルセスキオキサン)の合成例  
シクロヘキシルトリクロロシラン(Petrarch Systems Inc. 製)43.5gをMIBK250mlに溶解し、これをドライアイス/アセトニトリルの冷浴を用いて-40~-30℃に冷却する。これにトリエチルアミン27.9mlを5分間で加える。10分間攪拌した後、水30mlを30分かけて滴加する。滴下終了後-40~-30℃で1時間攪拌した後、冷浴を外し室温まで自然に昇温させる。ついで加熱、還流を2時間行う。冷却後、有機層を水層が中性になるまで水で洗浄する。有機層からMIBKを減圧溜去すると油状物が21g得られ、これを1夜放置すると固化する。重量平均分子量Mw1500(Mw/Mn1.07)のものが得られる。

【0042】・ポリ(アリルシルセスキオキサン)の合成例

例えばこの出願の出願人に係る特願昭62-283128(特願昭61-127638)号公報に記載の方法、米国特許4826943に開示の方法に準じて合成される。

【0043】アリルトリクロロシラン(信越化学)50gをMIBK360mlに溶解し、これをドライアイス/アセトニトリルの冷浴を用いて-40~-30℃に冷却する。これにトリエチルアミン39.7mlを5分間で加える。10分間攪拌した後、水43mlを30分かけて滴下する。滴下終了後-40~-30℃で1時間攪拌した後、冷浴を外し室温まで自然に昇温させる。ついで加熱、還流を1時間行う。冷却後、有機層を水層が中性になるまで水で洗浄する。有機層からMIBKを減圧溜去すると油状物が40g得られる。

【0044】これを40mlのMIBKに溶解し、水浴で25℃に保つ。この溶液にトリエチルアミン4g加えた後、30分間攪拌する。200mlのMIBKで希釈し、

6MHC1 7mlを加えて溶液を酸性とする。さらに200mlのMIBKを加え、有機層を水層が中性になるまで水で洗浄する。有機層からMIBKを減圧溜去すると油状物が35g得られる。これをMIBK30mlに溶解し、水30mlを含むメタノール溶液300mlの中へ注入する。得られた固形分を濾別し、これを1夜真空乾燥すると12gの固体が残った。重量平均分子量Mw7040 (Mw/Mn1.65)のものが得られる。

【0045】＜多官能性含ケイ素化合物の例＞

市販製品例

・テトラフェノキシシラン；信越化学製。

【0046】・ジフェニルシランジオール；Petraarch Systems Inc. 製。

【0047】・1,4-ビス（ヒドロキシジメチルシリル）ベンゼン；信越化学製。

【0048】・テトラアセトキシシラン；信越化学製。

【0049】市販されていないものの合成例

・テトラ-tert-ブトキシシランの合成例

四塩化ケイ素20gをtert-ブタノール500mlに加え、加熱還流を1時間行った後、tert-ブタノールを減圧溜去すると26gの固体が得られる。重クロロホルム中90MHz <sup>1</sup>H NMRではδ1.05に単一のメチル基プロトンの吸収が観測された。

【0050】＜酸発生物質の例＞

みどり化学製

・トリフェニルスホニウムトリフルオロメタンスルホナート

・ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモナート

・ベンゾイン-p-トルエンスルホナート

・2,4,6-トリス（トリクロロメチル）-s-トリアジン

東京化学製

・2-トリプロモメチルキナルジン

・1,4-ビス（トリクロロメチル）ベンゼン

この発明の放射線感応性樹脂組成物の実施例

＜実施例1＞ポリ（メチルフェニルシルセスキオキサン）（Mw1710, Mw/Mn1.56）0.50g, テトラフェノキシシラン0.10g, トリフェニルスホニウムトリフルオロメタンスルホナート40mgを酢酸メトキシエチル5mlに溶解し、0.2μm孔を有するメンブレンフィルターで濾過してレジスト溶液とする。

【0051】これをシリコウエハ上にスピンコートし、ホットプレート上、80℃/1分間プリベークを行い、0.25μmのフィルムを形成する。この試料を加速電圧20kVの電子線（エリオニクス社、ELS3300）を用い、評価用図形を露光量を変えて適当数描画する。この露光済み試料をホットプレート上、120℃/2分間の露光後ベークを行う。ついでMIBKで30秒間現

像し、IPAで30秒間リンスを行う。

【0052】得られた試料から現像後の残存膜厚をタリステップ（ランクテラーホブソン社）で測定し、これを初期膜厚で規格化し、この値を露光量の対数に対してプロットした曲線（いわゆる特性曲線）から感度を求めたところ、10μC/cm<sup>2</sup>であった。コントラストは2.5であった。

【0053】＜実施例2＞ポリ（メチルフェニルシルセスキオキサン）（共重合比1:1, Mw1710, Mw/Mn1.56）0.50g, ジフェニルシランジオール0.10g, トリフェニルスホニウムトリフルオロメタンスルホナート40mgを酢酸メトキシエチル5mlに溶解し、0.2μm孔を有するメンブレンフィルターで濾過してレジスト溶液とする。

【0054】これをシリコウエハ上にスピンコートし、ホットプレート上、80℃/1分間プリベークを行い、0.25μmのフィルムを形成する。この試料を加速電圧20kVの電子線（エリオニクス社、ELS3300）を用い、評価用図形を露光量を変えて適当数描画する。この露光済み試料をホットプレート上、120℃/2分間の露光後ベークを行う。ついでMIBKで30秒間現像し、IPAで30秒間リンスを行う。

【0055】得られた試料から実施例1と同様にして特性曲線を作成し、感度を求めたところ、8.0μC/cm<sup>2</sup>であった。コントラストは2.2であった。

【0056】＜実施例3＞ポリ（メチルフェニルシルセスキオキサン）（Mw1710, Mw/Mn1.56）0.50g, 1,4-ビス（ヒドロキシジメチルシリル）ベンゼン0.10g, トリフェニルスホニウムトリフルオロメタンスルホナート40mgを酢酸メトキシエチル5mlに溶解し、0.2μm孔を有するメンブレンフィルターで濾過してレジスト溶液とする。

【0057】これをシリコウエハ上にスピンコートし、ホットプレート上、80℃/1分間プリベークを行い、0.25μmのフィルムを形成する。この試料を加速電圧20kVの電子線（エリオニクス社、ELS3300）を用い、評価用図形を露光量を変えて適当数描画する。この露光済み試料をホットプレート上、120℃/2分間の露光後ベークを行う。ついでMIBKで30秒間現像し、IPAで30秒間リンスを行う。

【0058】得られた試料から実施例1と同様にして特性曲線を作成し、感度を求めたところ、0.40μC/cm<sup>2</sup>であった。コントラストは3.3であった。

【0059】＜実施例4＞ポリ（メチルフェニルシルセスキオキサン）（Mw1710, Mw/Mn1.56）0.50g, 1,4-ビス（ヒドロキシジメチルシリル）ベンゼン0.10g, トリフェニルスホニウムトリフルオロメタンスルホナート40mgを酢酸メトキシエチル5mlに溶解し、0.2μm孔を有するメンブレンフィルターで濾過してレジスト溶液とする。



【0060】これをシリコウエハ上にスピコートし、ホットプレート上、80℃/1分間プリベークを行い、0.25 $\mu$ mのフィルムを形成する。この試料を加速電圧20kVの電子線（エリオニクス社、ELS3300）を用い、評価用図形を露光量を変えて適当数描画する。この露光済み試料をホットプレート上、160℃/2分間の露光後ベークを行う。ついでMIBKで30秒間現像し、IPAで30秒間リンスを行う。

【0061】得られた試料から実施例1と同様にして特性曲線を作成し、感度を求めたところ、0.36 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>であった。コントラストは3.2であった。この実施例4の特性曲線を図に示す。

【0062】＜実施例5＞ポリ（メチルフェニルシルセスキオキサン）（Mw1710, Mw/Mn1.56）0.50g, 1,4-ビス（ヒドロキシジメチルシリル）ベンゼン0.15g, トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート40mgを酢酸メトキシエチル5mlに溶解し、0.2 $\mu$ m孔を有するメンブレンフィルターで濾過してレジスト溶液とする。

【0063】これをシリコウエハ上にスピコートし、ホットプレート上、80℃/1分間プリベークを行い、0.25 $\mu$ mのフィルムを形成する。この試料を加速電圧20kVの電子線（エリオニクス社、ELS3300）を用い、評価用図形を露光量を変えて適当数描画する。この露光済み試料をホットプレート上、120℃/2分間の露光後ベークを行う。ついでMIBKで30秒間現像し、IPAで30秒間リンスを行う。

【0064】得られた試料から実施例1と同様にして特性曲線を作成し、感度を求めたところ、0.30 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>であった。コントラストは3.1であった。

【0065】＜実施例6＞ポリ（メチルフェニルシルセスキオキサン）（Mw1710, Mw/Mn1.56）0.50g, 1,4-ビス（ヒドロキシジメチルシリル）ベンゼン0.05g, トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート40mgを酢酸メトキシエチル5mlに溶解し、0.2 $\mu$ m孔を有するメンブレンフィルターで濾過してレジスト溶液とする。

【0066】これをシリコウエハ上にスピコートし、ホットプレート上、80℃/1分間プリベークを行い、0.25 $\mu$ mのフィルムを形成する。この試料を加速電圧20kVの電子線（エリオニクス社、ELS3300）を用い、評価用図形を露光量を変えて適当数描画する。この露光済み試料をホットプレート上、120℃/2分間の露光後ベークを行う。ついでMIBKで30秒間現像し、IPAで30秒間リンスを行う。

【0067】得られた試料から実施例1と同様にして特性曲線を作成し、感度を求めたところ、0.35 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>であった。コントラストは3.2であった。

【0068】＜実施例7＞ポリ（メチルフェニルシルセスキオキサン）（Mw1710, Mw/Mn1.56）

0.50g, 1,4-ビス（ヒドロキシジメチルシリル）ベンゼン0.01g, トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート40mgを酢酸メトキシエチル5mlに溶解し、0.2 $\mu$ m孔を有するメンブレンフィルターで濾過してレジスト溶液とする。

【0069】これをシリコウエハ上にスピコートし、ホットプレート上、80℃/1分間プリベークを行い、0.25 $\mu$ mのフィルムを形成する。この試料を加速電圧20kVの電子線（エリオニクス社、ELS3300）を用い、評価用図形を露光量を変えて適当数描画する。この露光済み試料をホットプレート上、120℃/2分間の露光後ベークを行う。ついでMIBKで30秒間現像し、IPAで30秒間リンスを行う。

【0070】得られた試料から実施例1と同様にして特性曲線を作成し、感度を求めたところ、3.0 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>であった。コントラストは3.5であった。

【0071】＜実施例8＞ポリ（シクロヘキシルシルセスキオキサン）（Mw1500, Mw/Mn1.07）0.50g, ジフェニルシランジオール0.10g, トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート40mgを酢酸メトキシエチル5mlに溶解し、0.2 $\mu$ m孔を有するメンブレンフィルターで濾過してレジスト溶液とする。

【0072】これをシリコウエハ上にスピコートし、ホットプレート上、80℃/1分間プリベークを行い、0.25 $\mu$ mのフィルムを形成する。この試料を加速電圧20kVの電子線（エリオニクス社、ELS3300）を用い、評価用図形を露光量を変えて適当数描画する。この露光済み試料をホットプレート上、120℃/2分間の露光後ベークを行う。ついでMIBKで30秒間現像し、IPAで30秒間リンスを行う。

【0073】得られた試料から実施例1と同様にして特性曲線を作成し、感度を求めたところ、12 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>であった。コントラストは2.0であった。

【0074】＜実施例9＞ポリ（シクロヘキシルシルセスキオキサン）（Mw1500, Mw/Mn1.07）0.50g, ジフェニルシランジオール0.10g, ペンゾインp-トルエンスルホナート40mgを酢酸メトキシエチル5mlに溶解し、0.2 $\mu$ m孔を有するメンブレンフィルターで濾過してレジスト溶液とする。

【0075】これをシリコウエハ上にスピコートし、ホットプレート上、80℃/1分間プリベークを行い、0.25 $\mu$ mのフィルムを形成する。この試料を加速電圧20kVの電子線（エリオニクス社、ELS3300）を用い、評価用図形を露光量を変えて適当数描画する。この露光済み試料をホットプレート上、120℃/2分間の露光後ベークを行う。ついでMIBKで30秒間現像し、IPAで30秒間リンスを行う。

【0076】得られた試料から実施例1と同様にして特性曲線を作成し、感度を求めたところ、11 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>で

あった。コントラストは2.0であった。

【0077】＜実施例10＞ポリ（メチルフェニルシロセスキオキサン）（ $M_w 1710$ ,  $M_w/M_n 1.56$ ）0.50g, 1,4-ビス（ヒドロキシジメチルシリル）ベンゼン0.10g, トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート40mgを酢酸メトキシエチル5mlに溶解し、0.2 $\mu$ m孔を有するメンブレンフィルターで濾過してレジスト溶液とする。

【0078】これをシリコウエハ上にスピンコートし、ホットプレート上、80℃/1分間プリベークを行い、0.25 $\mu$ mのフィルムを形成する。この試料をクロムパターンを有する石英マスクを介してdeep UV光（Xe-Hgランプ、CM250コールドミラーをCanon PLA501コンタクトアラナに装着した装置を用いる）を照射する。この露光済み試料をホットプレート上、120℃/2分間の露光後ベークを行う。ついでMIBKで30秒間現像し、IPAで30秒間リンスを行う。

【0079】得られた試料から実施例1と同様にして特性曲線を作成し、感度を求めたところ、0.2mJ/cm<sup>2</sup>であった。コントラストは2.2であった。

【0080】以上説明した実施例においては、露光光源を電子線及び遠紫外線としていたが、この発明の放射線感応性樹脂組成物は他の光源、例えばX線、短波長のエキシマレーザ、イオンビーム等に対しても感応し実施例と同様な効果を示す。

【0081】また、上述の実施例では、この発明の放射線感応性樹脂組成物をパターン形成用のレジストの構成材料に用いた例を説明したが、この発明の用途はレジストのみに限られるものではない。例えば、半導体素子を保護するためのジャンクションコーティング剤、パッファコーティング剤としても使用できる。

【0082】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明の放射線

感応性樹脂組成物の一般組成は、バインダーとしてのポリ（シロキサン）、好適にはポリ（シロセスキオキサン）、架橋剤としての酸の作用によって切断し得るC—O—Siの結合を少なくとも2個以上有する多官能性含ケイ素化合物、および光、電子ビーム、X線、またはイオンビーム等の放射線の作用により分解して酸を発生する酸発生物質からなる。

【0083】前述したように本組成物がネガレジストとして機能するのは、ポリ（シロキサン）中のシロキサン結合Si—O—Siになっていない末端はシラノールSi—OHやシラノールのアルキルエーテルSi—OR<sup>1</sup>が、酸の触媒作用により、低分子量の多官能性含ケイ素化合物と縮合して架橋を生ずるためである。

【0084】パターンニングにおいては、本組成物中の低分子量の多官能性含ケイ素化合物は架橋を著しく加速する役割を果し、またバインダーに対し相当量添加することができる。また縮合を触媒する酸は微量で良く、従ってこれを生成させるのに必要な酸発生剤に対する放射線の照射量は極めて少なくて良い。よってこのシステムが高感度を実現できているのである。

【0085】またバインダーポリマーとしてはケイ素含有率の高いポリ（シロキサン）を用い、さらに添加物もケイ素含有率の高い多官能性含ケイ素化合物であるために、高いO<sub>2</sub>—RIE耐性が実現できる。

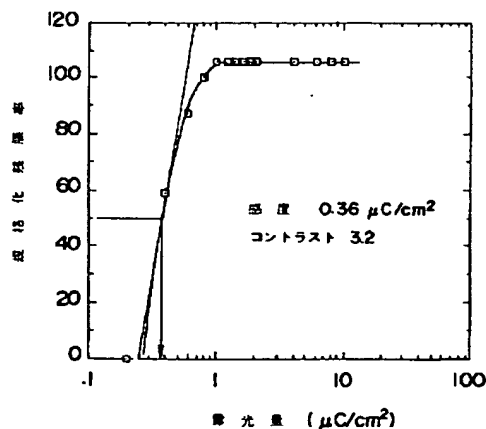
【0086】以上のことから、例えば2層レジストプロセスの上層用レジストとして使用すれば、露光時間の短縮、高精度のエッチング加工などに関し、好結果が得られる。

【0087】従って、高集積度の半導体装置の製造などへの応用が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例4の放射線感応性樹脂組成物の特性曲線を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/075	5 2 1	7124-2H		
H 0 1 L 21/027				